

DEUTSCHER PATENT 25 FEB 2003

PCT/EP 03 / 09125

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



EP03 / 09125

REÇU	06 OCT. 2003
OMPI	PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 39 275.7

Anmeldetag: 22. August 2002

Anmelder/Inhaber: Basell Polyolefine GmbH, Wesseling/DE

Bezeichnung: Monocyclopentadienylkomplexe

IPC: C 07 F 17/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Januar 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Faust

Best Available Copy

Monocyclopentadienylkomplexe

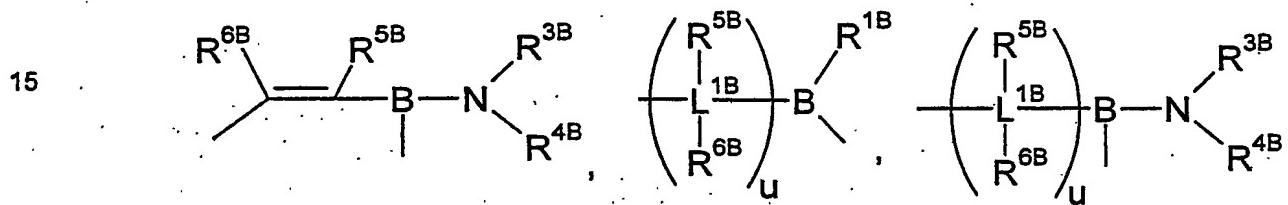
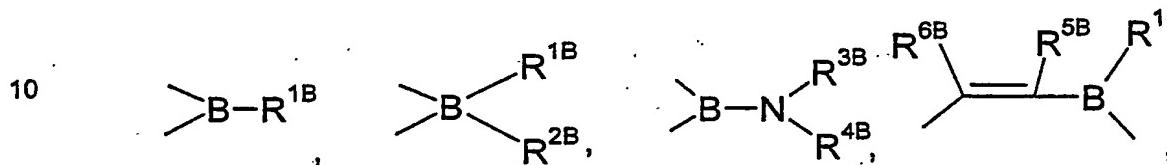
Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Monocyclopentadienylkomplexe, in welchen das Cyclopentadienyl-System mindestens einen über eine Bor-enthaltende Brücke gebundenen neutralen Donor trägt und ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens einen der Monocyclopentadienylkomplexe.
- 10 Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung des Katalysatorsystems zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen und ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen in Gegenwart des Katalysatorsystems und damit erhältliche Polymere.
- 15 Viele der Katalysatoren, die zur Polymerisation von α -Olefinen eingesetzt werden, basieren auf immobilisierten Chromoxiden (siehe z. B. Kirk-Othmer, „Encyclopedia of Chemical Technology“, 1981, Vol.16, S. 402). Diese ergeben i. a. Ethylenhomo- und Copolymeren mit hohen Molekulargewichten, sind jedoch relativ unempfindlich gegenüber Wasserstoff und erlauben somit keine einfache Kontrolle des Molekulargewichts. Demgegenüber lässt sich durch Verwendung von
- 20 Bis(cyclopentadienyl)- (US 3,709,853), Bis(indenyl)- oder Bis(fluorenyl)chrom (US 4,015,059), das auf einem anorganischen, oxidischen Träger aufgebracht ist, das Molekulargewicht von Polyethylen durch Zugabe von Wasserstoff einfach steuern..
- Wie bei den Ziegler-Natta-Systemen, ist man auch bei den Chromverbindungen seit kurzem auf der Suche nach Katalysatorsystemen mit einem einheitlich definierten, aktiven Zentrum, sogenannten Single-Site-Katalysatoren. Durch gezielte Variation des Ligandgerüstes sollen Aktivität, Copolymerisationsverhalten des Katalysators und die Eigenschaften der so erhaltenen Polymeren einfach verändert werden können.
- 25 So werden in EP 0742 046 die sogenannten constrained geometry Komplexe der 6. Nebengruppe, ein spezielles Verfahren zu ihrer Darstellung (via Metalltetraamiden), sowie ein Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins in Anwesenheit solcher Katalysatoren beansprucht. Polymerisationsbeispiele sind nicht enthalten. Das Ligandgerüst besteht aus einem anionischen Donor, der mit einem Cyclopentadienylrest verknüpft ist.
- 30 Von K. H. Theopold et al. wird in Organomet. 1996, 15, 5284-5286, ein analoger $\{[(\text{Tert.Butylamido})\text{dimethylsilyl}](\text{tetramethylcyclopentadienyl})\}\text{chromchlorid}$ Komplex für die Polymerisation von Olefinen beschrieben. Dieser Komplex polymerisiert selektiv Ethylen. Weder Comonomere, wie z.B. Hexen werden eingebaut, noch kann Propen polymerisiert werden.

Bevorzugt sind Monocyclopentadienylkomplexe, die folgendes Strukturmerkmal der allgemeinen Formel $(Cp)(-Z-A)_mM$ (I) enthalten, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

5 Cp ein Cyclopentadienyl-System,

Z eine divalente Brücke zwischen A und Cp ist, ausgewählt aus der folgenden Gruppe



wobei

20 L^{1B} unabhängig voneinander Kohlenstoff oder Silizium bedeutet,

$R^{1B}-R^{6B}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{7B}₃ bedeutet, wobei die organischen Reste $R^{1B}-R^{6B}$ auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei geminale oder vicinale Reste $R^{1B}-R^{6B}$ auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

25 R^{7B} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste R^{7B} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

30 u 1, 2 oder 3

35 A eine neutrale Donorgruppe enthaltend ein oder mehrere Atome der Gruppe 15 und/oder 16 des Periodensystems der Elemente, bevorzugt ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem,

40 M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Titan in der Oxidationsstufe 3, Vanadium, Chrom, Molybdän und Wolfram und

worin die Variablen folgende Bedeutung besitzen:

E^{1A} - E^{5A} Kohlenstoff oder maximal ein E^{1A} bis E^{5A} Phosphor,

5 R^{1A} - R^{5A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, NR^{6A}₂, N(SiR^{6A}₃)₂, OR^{6A}, OSiR^{6A}₃, SiR^{6A}₃, BR^{6A}₂, wobei die organischen Reste R^{1A}-R^{5A} auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei vicinale Reste R^{1A}-R^{5A} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, und/oder dass zwei vicinale Reste R^{1A}-R^{5A} zu einem Heterocyclus verbunden sind, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält, wobei 1, 2 oder 3, bevorzugt 1 Substituent R^{1A}-R^{5A} eine Gruppe -Z-A ist und

10 R^{6A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und je zwei geminale Reste R^{6A} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können.

In bevorzugten Cyclopentadienylysystemen Cp sind alle E^{1A} bis E^{5A} Kohlenstoff.

20 Zwei vicinale Reste R^{1A}-R^{5A} können jeweils mit den sie tragenden E^{1A}-E^{5A}, einen Heterocyclus, bevorzugt Heteroaromaten bilden, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff und/oder Schwefel, besonders bevorzugt Stickstoff und/oder Schwefel enthält, wobei die im Heterocyclus, bzw. Heteroaromaten enthaltenen E^{1A}-E^{5A} bevorzugt Kohlenstoffe sind. Bevorzugt sind Heterocyclen und Heteraromaten mit einer Ringgrösse von 5 oder 6 Ringatomen. Beispiele für 5-Ring Heterocyclen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, sind 1,2-Dihydrofuran, Furan, Thiophen, Pyrrol, Isoxazol, 3-Isothiazol, Pyrazol, Oxazol, Thiazol, Imidazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Triazol oder 1,2,4-Triazol. Beispiele für 6-gliedrige Heteroarylgruppen, welche ein bis vier Stickstoffatome und/oder ein Phosphoratom enthalten können, sind Pyridin, Phosphabenzol, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin oder 1,2,3-Triazin. Die 5-Ring und 6-Ring Heterocyclen können hierbei auch durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-10 C-Atomen im Arylrest, Trialkylsilyl oder Halogenen, wie Fluor, Chlor oder Brom, Dialkylamid, Alkylarylamid, Diarylamid, Alkoxy oder Aryloxy substituiert oder mit ein oder mehreren Aromaten oder Heteroaromaten kondensiert sein. Beispiele für benzokondensierte 5-gliedrige Heteroarylgruppen sind Indol, Indazol, Benzofuran, Benzothiophen, Benzothiazol, Benzoxazol oder Benzimidazol. Beispiele für benzokondensierte 6-gliedrige Heteroarylgruppen sind Chroman, Benzopyran, Chinolin, Isochinolin, Cinnolin, Phthalazin, Chinazolin, Chinoxalin, 1,10-Phenanthrolin oder Chinolizin. Bezeichnung und Nummerierung der Heterocyclen wurde aus Lettau, Chemie der Heterocyclen, 1.

- variert werden, um die gewünschten Ergebnisse zu erzielen und ein maßgeschneidertes Katalysatorsystem zu erhalten. Als C-organische Substituenten R^{1A} - R^{5A} kommen beispielsweise folgende in Betracht: C₁-C₂₀-Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C₆-C₁₀-Arylgruppe als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopantan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclonanon oder Cyclododekan, C₂-C₂₀-Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl, C₆-C₂₀-Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, wobei gegebenenfalls auch zwei R^{1A} bis R^{5A} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können und die organischen Reste R^{1A}-R^{5A} auch durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können. Des weiteren kann R^{1A}-R^{5A} Amio oder Alköxyl sein, wie beispielsweise Dimethylamio, N-Pyrolidinyl, Picolinyl, Methoxy, Ethoxy oder Isopropoxy. Als Si-organische Substituenten SiR^{6A}₃ kommen für R^{6A} die gleichen Reste, wie oben für R^{1A}-R^{5A} näher ausgeführt, wobei gegebenenfalls auch zwei R^{6A} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können, in Betracht, wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Butyldimethylsilyl, Tributylsilyl, Tritert.butylsilyl, Triallylsilyl, Triphenylsilyl oder Dimethylphenylsilyl. Diese SiR^{6A}₃ Reste können auch über einen Sauerstoff oder Stickstoff an das Cyclopentadienyl-Grundgerüst gebunden sein, wie beispielsweise Trimethylsilyloxy, Triethylsilyloxy, Butyldimethylsilyloxy, Tributylsilyloxy oder Tritert.butylsilyloxy. Bevorzugt Reste R^{1A}-R^{5A} sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Vinyl, Allyl, Benzyl, Phenyl, ortho Dialkyl- oder Dichlorosubstituierte Phényle, Trialkyl- oder Trichlorosubstituierte Phényle, Naphthyl, Biphenyl und Anthranyl. Als Si-organische Substituenten kommen besonders Trialkylsilyl-Gruppen mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyrest in Betracht, insbesondere Trimethylsilyl-Gruppen.
- Beispiele für derartige Cyclopentadienylsysteme (ohne die Gruppe -Z-A-, diese sitzt hierbei bevorzugt in der 1-Position) sind 3-Methylcyclopentadienyl, 3-Ethylcyclopentadienyl, 3-Isopropylcyclopentadienyl, 3-tert.Butylcyclopentadienyl, Di-, wie z.B. Tetrahydroindenyl, 2,4-Dimethylcyclopentadienyl oder 3-Methyl-5-tert.Butylcyclopentadienyl, Tri-, wie z.B. 2,3,5-Trimethylcyclopentadienyl oder Tetraalkylcyclopentadienyl, wie z.B. 2,3,4,5-Tetramethylcyclopentadienyl.
- Des weiteren sind auch solche Verbindungen bevorzugt in denen zwei vicinale Reste R^{1A}-R^{5A} ein cyclisches kondensiertes Ringsystem ausbilden, also zusammen mit dem E^{1A}-E^{5A}-, bevorzugt einem C₅-Cyclopentadienyl-Grundgerüst z.B. ein unsubstituiertes oder substituiertes Indenyl-, Benzindenyl-, Phenantrenyl-, Fluorenyl- oder Tetrahydroindenylsystem bilden, wie beispielsweise

or, Chlor oder Brom, wie beispielsweise Pentafluorophenyl oder Bis-3,5-Trifluormethylphen-1-yl und Alkyl oder Aryl substituiert sein können.

- Als Si-organische Substituenten SiR^{7B}_3 kommen für R^{7B} die gleichen Reste, wie oben für $R^{1B}-R^{6B}$
- 5 näher ausgeführt, wobei gegebenenfalls auch zwei R^{7B} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können, in Betracht, wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Butyldimethylsilyl, Tributylsilyl, Tritert.butylsilyl, Triallylsilyl, Triphenylsilyl oder Dimethylphenylsilyl. Bevorzugt Reste $R^{1B}-R^{6B}$ sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Benzyl, Phenyl, ortho Dialkyl- oder Dichlorosubstituierte Phenyle, Trialkyl- oder Trichlorosubstituierte Phenyle, Naphthyl, Biphenyl und Anthranyl.
- 10

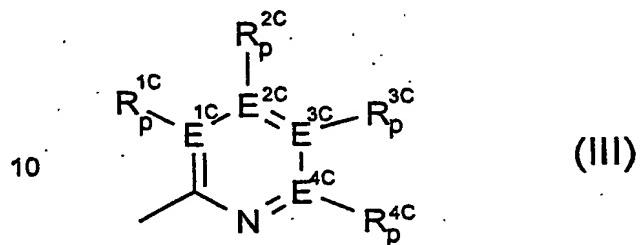
- Besonders bevorzugt Substituenten R^{1B} und R^{2B} sind C_1-C_{20} -Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl C_6-C_{20} -Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphen-1-yl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphen-1-yl, oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, wobei gegebenenfalls auch zwei R^{1B} bis R^{2B} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können, wie beispielsweise Cyclohexan, und die organischen Reste $R^{1B}-R^{2B}$ auch durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Fluor wie beispielsweise Pentafluorophenyl oder Bis-3,5-Trifluormethylphen-1-yl und Alkyl oder Aryl substituiert sein können. Besonders bevorzugt sind Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-iso-Propyl, 1-Butyl, 2-tert.-Butyl, Phenyl und Pentafluorophenyl. Bei den Verbrückungen BR^{1B} und $BR^{1B}R^{2B}$ sind insbesondere Kombinationen bevorzugt, worin mindestens der Substituent R^{1B} , bevorzugt R^{1B} und R^{2B} ein C_6-C_{20} -Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphen-1-yl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphen-1-yl teilweise oder ganz durch Fluor substituiert sind, wie insbesondere Pentafluorophenyl und Bis-3,5-Trifluormethylphen-1-yl.
- 25

- 30 Bevorzugte Substituenten R^{3B} und R^{4B} sind C_1-C_{20} -Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C_6-C_{10} -Arylgruppe als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan,
- 35 Cyclopantan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclonanon oder Cyclododekan, C_6-C_{20} -Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphen-1-yl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphen-1-yl, oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, wobei gegebenenfalls auch zwei R^{3B} bis R^{4B} zu einem 5- oder 6-gliedrigen
- 40

Heterocyclus oder Aromat in der 2,3-Position des Cyclopentadienyl-Grundgerüstes kondensiert, so sitzt Z bevorzugt in der 1- oder 4-Position des Cyclopentadienyl-Grundgerüstes.

- Bevorzugte Brücken Z sind BR^{1B} , $BNR^{3B}R^{4B}$, $C(R^{5B}R^{6B})-BR^{1B}$ und $C(R^{5B}R^{6B})-BNR^{3B}R^{4B}$. Die weiter oben aufgeführten Ausführungsformen und bevorzugten Ausführungsformen für $R^{1B}-R^{6B}$ und R^{7B} gelten auch für diese bevorzugten Monocyclopentadienylkomplexe. Steht Z für $BR^{1B}R^{2B}$ so trägt B eine negative Ladung, die beispielsweise durch eine positive Ladung an M wieder ausgeglichen werden kann.
- 10 A ist ein neutraler Donor, welcher ein Atom der Gruppen 15 oder 16 des Periodensystems enthält, bevorzugt ein oder mehrere Atome ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder Phosphor, bevorzugt Stickstoff oder Phosphor. Die Donorfunktion in A kann dabei inter- oder intramolekular an das Metall M binden. Bevorzugt ist der Donor in A intramolekular an M gebunden. Als Donor kommen neutrale funktionelle Gruppen, welche ein Element der 15. oder 16.
- 15 Gruppe des Periodensystems enthalten, z.B. Amin, Imin, Carboxamid, Carbonsäureester, Keton (Oxo), Ether, Thioketon, Phosphin, Phosphit, Phosphinoxid, Sulfonyl, Sulfonamid, oder unsubstituierte, substituierte oder kondensierte, heterocyclische Ringsysteme in Betracht. Die synthetische Anbindung von A an den Cyclopentadienylrest und Z kann z.B. in Analogie zur WO 00/35928 durchgeführt werden.
- 20 Bevorzugt ist A eine Gruppe aus gewählt aus $-OR^{1C}$, $-SR^{1C}$, $-NR^{1C}R^{2C}$, $-PR^{1C}R^{2C}$, $-C=NR^{1C}$ und unsubstituierte, substituierte oder kondensierte heteroaromatische Ringsysteme, insbesondere $-NR^{1C}R^{2C}$, $-C=NR^{1C}$ und unsubstituierte, substituierte oder kondensierte heteroaromatische Ringsysteme. R^{1C} und R^{2C} stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, wobei das
- 25 Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C₆-C₁₀-Arylgruppe als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopantan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclonanon oder Cyclododekan, C₂-C₂₀-Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch oder verzweigt sein kann und
- 30 die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl, C₆-C₂₀-Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphen-1-yl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphen-1-yl, Alkyaryl mit 1 bis 10 C-Atomen
- 35 im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl oder SiR^{3C}₃ bedeutet, wobei die organischen Reste R^{1C}-R^{2C} auch durch Halogene, z.B. Fluor, Chlor oder Brom oder Stickstoff-enthaltende Gruppen und weitere C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkyaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{3C}₃ substituiert sein können und je zwei vicinale Reste R^{1C}-R^{2C} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen

Von diesen heteroaromatischen Systemen sind besonders unsubstituierte, substituierte und/oder kondensierte sechsgliedrige Heteroaromatene mit 1,2, 3, 4 oder 5 Stickstoffatomen im Heteroaromatenteil der an Z gebunden ist, insbesondere substituiertes und unsubstituiertes 2-Pyridyl oder
 5 2-Chinolyl bevorzugt. Bevorzugt ist A daher eine Gruppe der Formel (III).



, wobei

E^{1C} - E^{4C} Kohlenstoff oder Stickstoff,

15 R^{1C} - R^{4C} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{5C}₃ bedeutet, wobei die organischen Reste R^{1C}-R^{4C} auch durch Halogene oder Stickstoff und weitere C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{5C}₃ substituiert sein können und je zwei vicinale Reste R^{1C}-R^{4C} oder R^{1C} und Z auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

20 R^{5C} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste R^{5C} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

25 p 0 für E^{1C}-E^{4C} gleich Stickstoff und 1 für E^{1C}-E^{4C} gleich Kohlenstoff ist.

30 Insbesondere sind 0 oder 1 E^{1C}-E^{4C} gleich Stickstoff und die übrigen Kohlenstoff. Besonders bevorzugt ist A ein 2-Pyridyl, 6-Methyl-2-Pyridyl, 4-Methyl-2-Pyridyl, 5-Methyl-2-Pyridyl, 5-Ethyl-2-Pyridyl, 4,6-Dimethyl-2-Pyridyl, 3-Pyridazyl, 4-Pyrimidyl, 6-Methyl-4-Pyrimidyl, 2-Pyrazinyl, 6-Methyl-2-Pyrazinyl, 5-Methyl-2-Pyrazinyl, 3-Methyl-2-Pyrazinyl, 3-Ethylpyrazinyl, 3,5,6-Trimethyl-2-pyrazinyl, 2-Chinolyl, 4-Methyl-2-chinolyl, 6-Methyl-2-chinolyl, 7-Methyl-2-chinolyl, 2-Chinoxalyl oder 3-Methyl-2-Chinoxalyl.

- $R^{1C}-R^{4C}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{5C}₃ bedeutet, wobei die organischen Reste R^{1C}-R^{4C} auch durch Halogene und weitere C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{5C}₃ substituiert sein können und je zwei vicinale Reste R^{1C}-R^{4C} oder R^{1C} und Z auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,
- 5 10 R^{5C} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste R^{5C} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und
- 15 p 0 für E^{1C}-E^{4C} gleich Stickstoff und 1 für E^{1C}-E^{4C} gleich Kohlenstoff ist.

M ist ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Titan in der Oxidationsstufe 3, Vanadium, Chrom, Molybdän und Wolfram, bevorzugt Titan in der Oxidationsstufe 3 und Chrom. Besonders bevorzugt ist Chrom in den Oxidationsstufen 2, 3 und 4, insbesondere 3. Die Metallkomplexe, insbesondere die Chromkomplexe, lassen sich auf einfache Weise erhalten, wenn man die entsprechenden Metallsalze wie z.B. Metalchloride mit dem Ligandion umsetzt (z.B. analog zu den Beispielen in DE 197 10615).

25 Von den erfindungsgemäßen Monocyclopentadienylkomplexen sind solche der allgemeinen Formel (Cp)(-Z-A)_mMX_k (V) bevorzugt, worin die Variablen Cp, Z, A, m und M die obige Bedeutung besitzen und auch deren bevorzugte Ausführungsformen hierin bevorzugt sind:

- X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, NR¹R², OR¹, SR¹, SO₃R¹, OC(O)R¹, CN, SCN, β-Diketonat, CO, BF₄⁻, PF₆⁻, oder sperrige nichtkoordinierende Anionen,
- 30 R¹-R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, SiR³₃, wobei die organischen Reste R¹-R² auch durch Halogene oder Stickstoff- und Sauerstoffhaltige Gruppen substituiert sein können und je zwei Reste R¹-R² auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

nylsilyl oder Dimethylphenylsilyl. Bevorzugt werden C₁-C₁₀-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, sowie Vinyl, Allyl, Benzyl und Phenyl als Reste R¹ und R² verwendet. Manche dieser substituierten Liganden X werden ganz besonders bevorzugt verwendet, da sie aus billigen und einfach zugänglichen Ausgangsstoffen erhältlich sind. So ist eine besonders bevorzugte Ausführungsform, wenn X für Dimethylamid, Methanolat, Ethanolat, Isopropanolat, Phenolat, Naphtholat, Triflat, p-Toluolsulfonat, Acetat oder Acetylacetonat steht.

Die Anzahl k der Liganden X hängt von der Oxidationsstufe des Übergangsmetalls M ab. Die Zahl k kann somit nicht allgemein angegeben werden. Die Oxidationsstufe der Übergangsmetalle M in katalytisch aktiven Komplexen, sind dem Fachmann zumeist bekannt. Chrom, Molybdän und Wolfram liegen sehr wahrscheinlich in der Oxidationsstufe +3 vor, Vanadium in der Oxidationsstufe +3 oder +4. Es können jedoch auch Komplexe eingesetzt werden, deren Oxidationsstufe nicht der des aktiven Katalysators entspricht. Solche Komplexe können dann durch geeignete Aktivatoren entsprechend reduziert oder oxidiert werden. Bevorzugt werden Chromkomplexe in der Oxidationsstufe +3 und Titankomplexe in der Oxidationsstufe 3 verwendet.

Die erfindungsgemäßen Monocyclopentadienylkomplexe können allein oder mit weiteren Komponenten als Katalysatorsystem zur Olefinpolymerisation verwendet werden. Es wurden weiterhin Katalysatorsysteme zur Olefinpolymerisation gefunden, enthaltend

- A) mindestens einen erfindungsgemäßen Monocyclopentadienylkomplex
- 25 B) optional einen organischen oder anorganischen Träger,
- C) optional eine oder mehrere aktivierende Verbindungen,
- D) optional ein oder mehrere zur Olefinpolymerisation geeignete Katalysatoren und
- 30 E) optional eine oder mehrere Metallverbindungen mit einem Metall der Gruppe 1, 2 oder 13 des Periodensystems.

So kann mehr als einer der erfindungsgemäßen Monocyclopentadienylkomplexe gleichzeitig mit dem oder den zu polymerisierenden Olefinen in Kontakt gebracht werden. Dies hat den Vorteil, daß so ein weiter Bereich an Polymeren erzeugt werden kann. Auf diese Weise können z.B. bimodale Produkte hergestellt werden.

Damit die erfindungsgemäßen Monocyclopentadienylkomplexe bei Polymerisationsverfahren in der Gasphase oder in Suspension eingesetzt werden können, ist es oftmals von Vorteil, daß die

B) ein poröser Träger wie Talk, ein Schichtsilikat, wie Montmorillonit, Mica oder Glimmer, ein anorganisches Oxid oder ein feinteiliges Polymerpulver (z.B. Polyolefin oder polar funktionalisiertes Polymer) sein.

- 5 Die verwendeten Trägermaterialien weisen vorzugsweise eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m²/g, ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 500 µm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis 700 m²/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,4 und 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 bis 350 µm. Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 550 m²/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,5 bis 3,0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 150 µm.

- 10 Der anorganische Träger kann einer thermischen Behandlung z.B. zur Entfernung von adsorbiertem Wasser unterzogen werden. Eine solche Trocknungsbehandlung wird in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 300°C, vorzugsweise von 100 bis 200°C durchgeführt, wobei die Trocknung bei 100 bis 200°C bevorzugt unter Vakuum und/oder Inertgasüberlagerung (z.B. Stickstoff) erfolgt, oder der anorganische Träger kann bei Temperaturen von 200 bis 1000°C calciniert werden, um gegebenenfalls die gewünschte Struktur des Festkörpers und/oder die gewünschte OH-Konzentration auf der Oberfläche einzustellen. Der Träger kann auch chemisch behandelt werden, wobei übliche Trocknungsmittel wie Metallalkyle, bevorzugt Aluminiumalkyle, Chlorsilane oder SiCl₄, aber auch Methylalumoxan zum Einsatz kommen können. Entsprechende Behandlungsmethoden werden zum Beispiel in WO 00/31090 beschrieben.

- 15 Das anorganische Trägermaterial kann auch chemisch modifiziert werden. Beispielsweise führt die Behandlung von Kieselgel mit (NH₄)₂SiF₆, NH₄F₄, (NH₄)₃AlF₆, NH₄PF₆ oder anderen Fluorierungsmitteln zur Fluorierung der Kieselgeleroberfläche oder die Behandlung von Kieselgelen mit Silanen, die Stickstoff-, Fluor- oder Schwefelhaltige Gruppen enthalten, führen zu entsprechend modifizierten Kieselgeleroberflächen.
- 20 Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver (z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten vorzugsweise ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösungsmittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden. Es können auch funktionalisierte Polymerträger, z. B. auf Basis von Polystyrol, Polyethylen oder Polypropylen, eingesetzt werden, über deren funktionelle Gruppen, zum Beispiel Ammonium- oder Hydroxygruppen, mindestens eine der Katalysatorkomponenten fixiert werden kann.

- 25 Geeignete anorganische Oxide als Trägerkomponente B) finden sich in den Gruppen 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für als Träger bevorzugte Oxide 30 umfassen Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der Elemente Calcium, Aluminium,

Dementsprechend sollen alle derartigen schichtförmig aufgebauten, gemischten Metallhydroxide als Hydrotalcite im Sinne der vorliegenden Erfindung verstanden werden.

Aus Hydrotalciten lassen sich durch Calcinieren, d.h. Erwärmen, die sogenannten calcinierten

- 5 Hydrotalcite herstellen, wodurch u.a. der gewünschte Gehalt an Hydroxylgruppen eingestellt werden kann. Weiterhin verändert sich auch die Struktur des Kristallaufbaus. Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten calcinierten Hydrotalcite erfolgt üblicherweise bei Temperaturen oberhalb von 180°C. Bevorzugt ist eine Calcinierung für eine Zeitdauer von 3 bis 24 Stunden bei Temperaturen von 250°C bis 1000°C und insbesondere von 400°C bis 700°C. Gleichzeitiges
10 Überleiten von Luft oder Inertgas oder Anlegen von Vakuum ist möglich.

Beim Erhitzen geben die natürlichen oder synthetischen Hydrotalcite zunächst Wasser ab, d.h. es erfolgt eine Trocknung. Beim weiteren Erhitzen, dem eigentlichen Calcinieren, wandeln sich die Metallhydroxide unter Abspaltung von Hydroxylgruppen und interstitiellen Anionen in die Metalloxide um, wobei auch in den calcinierten Hydrotalciten noch OH-Gruppen oder interstitielle

- 15 Anionen wie Carbonat enthalten sein können. Ein Maß hierfür ist der Glühverlust. Dieser ist der Gewichtsverlust, den eine Probe erleidet, die in zwei Schritten zunächst für 30 min bei 200°C in einem Trockenschrank und dann für 1 Stunde bei 950°C in einem Muffelofen erhitzt wird.

- 20 Bei den als Komponente B) eingesetzten calcinierten Hydrotalciten handelt es sich somit um Mischoxide der zwei- und dreiwertigen Metalle M(II) und M(III), wobei das molare Verhältnis von M(II) zu M(III) in der Regel im Bereich von 0,5 bis 10, bevorzugt von 0,75 bis 8 und insbesondere von 1 bis 4 liegt. Weiterhin können noch übliche Mengen an Verunreinigungen, beispielsweise an Si, Fe, Na, Ca oder Ti und auch Chloride und Sulfate enthalten sein.

- 25 Bevorzugte calcinierte Hydrotalcite B) sind Mischoxide, bei denen M(II) Magnesium und M(III) Aluminium ist. Entsprechende Aluminium-Magnesium-Mischoxide sind von der Fa. Condea Chemie GmbH (jetzt Sasol Chemie), Hamburg unter dem Handelsnamen Puralox Mg erhältlich.

- 30 Bevorzugt sind weiterhin calcinierte Hydrotalcite, in denen die strukturelle Umwandlung nahezu oder vollständig abgeschlossen ist. Eine Calcinierung, d.h. eine Umwandlung der Struktur lässt sich beispielsweise anhand von Röntgendiffraktogrammen feststellen.

- Die eingesetzten Hydrotalcite, calcinierten Hydrotalcite oder Kieselgele werden in der Regel als feinteilige Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser D50 von 5 bis 200 µm, vorzugsweise von 10 bis 150 µm, besonders bevorzugt von 15 bis 100 µm und insbesondere von 20 bis 70 µm eingesetzt und weisen üblicherweise Porenvolumina von 0,1 bis 10 cm³/g, bevorzugt von 0,2 bis 5 cm³/g, und spezifische Oberflächen von 30 bis 1000 m²/g, bevorzugt von 50 bis 800 m²/g und insbesondere von 100 bis 600 m²/g auf. Die erfindungsgemäßen Monocyclopenta-
40 dienykomplexe werden dabei bevorzugt in einer Menge aufgebracht, dass die Konzentration

Weiterhin können als Komponente C) anstelle der Aluminoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (F X) oder (F XI) auch modifizierte Aluminoxane eingesetzt werden, bei denen teilweise die Kohlenwasserstoffreste oder durch Wasserstoffatome, Alkoxy-, Aryloxy-, Siloxy-, oder Ami-

5 dreste ersetzt sind.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Monocyclopentadienylkomplexe A) und die Aluminoxanverbindungen in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus den Aluminoxanverbindungen einschließlich noch enthaltenem Aluminiumalkyl, und dem

10 Übergangsmetall aus dem Monocyclopentadienylkomplex A) im Bereich von 1:1 bis 1000:1, bevorzugt von 10:1 bis 500:1 und insbesondere im Bereich von 20:1 bis 400:1, liegt.

Eine weitere Art von geeignete aktivierender Komponente C) sind die sogenannten Hydroxyaluminoxane. Diese können beispielsweise durch Zugabe von 0,5 bis 1,2 Äquivalenten Wasser,

15 bevorzugt 0,8 bis 1,2 Äquivalenten Wasser pro Äquivalent Aluminium einer Alkylaluminiumverbindung, insbesondere Triisobutylaluminium, bei niedrigen Temperaturen, üblicherweise unter 0°C hergestellt werden. Derartige Verbindungen und ihre Verwendung in der Olefinpolymerisation sind beispielsweise in der WO 00/24787 beschrieben. Das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus der Hydroxyaluminoxan-Verbindung und dem Übergangsmetall aus dem Monocyclopenta-

20 dienylkomplex A) liegt üblicherweise im Bereich von 1:1 bis 100:1, bevorzugt von 10:1 bis 50:1 und insbesondere im Bereich von 20:1 bis 40:1. Bevorzugt wird eine Monocyclopentadienylmetall Dialkylverbindung A) eingesetzt.

Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel (XII)

25



bevorzugt, in der

30 M^{2D}

ein Element der 13. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

X^{1D} , X^{2D} und X^{3D}

für Wasserstoff, C₁–C₁₀–Alkyl, C₆–C₁₅–Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C–Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C–Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

35

Weitere Beispiele für starke, neutrale Lewissäuren sind in der WO 00/31090 genannt.

Insbesondere sind als Komponente C) Borane und Boroxine geeignet, wie z. B. Trialkylboran, 40 Triarylboran oder Trimethylboroxin. Besonders bevorzugt werden Borane eingesetzt, welche min-

- a für ganze Zahlen von 1 bis 6 und
z für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht,
5 d der Differenz a – z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht-
10 koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Salze mit nicht koordinierenden Anionen können auch durch Zusammengabe einer Bor- oder Aluminiumverbindung, z.B. einem Aluminiumalkyl, mit einer zweiten Verbindung, die durch Reaktion zwei oder mehrere Bor- oder Aluminiumatome verknüpfen kann, z.B. Wasser, und einer dritten Verbindung, die mit der Bor- oder Aluminiumverbindung eine ionisierende ionische Verbindung bildet, z.B. Triphenylchlormethan, oder optional einer Base, bevorzugt einer organischen stickstoffhaltigen Base, wie zum Beispiel einem Amin, einem Anilinderivat oder einem Stickstoffheterocyclus hergestellt werden. Zusätzlich kann eine vierte Verbindung, die ebenfalls mit der 20 Bor- oder Aluminiumverbindung reagiert, z.B. Pentafluorphenol, hinzugefügt werden.

Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen haben vorzugsweise ebenfalls nicht-koordinierende Gegenionen. Als Brönstedsäure werden insbesondere protonierte Amin- oder Anilinderivate bevorzugt. Bevorzugte Kationen sind N,N-Dimethylanilinium, N,N-Dimethylcylohexylammonium und N,N-Dimethylbenzylammonium sowie Derivate der beiden letztgenannten.
25

Auch Verbindungen mit anionischen Borheterocyclen, wie sie in der WO 9736937 beschrieben sind eignen sich als Komponente C), insbesondere Dimethylaniliniumboratabenzole oder Tritylboratabenzole.

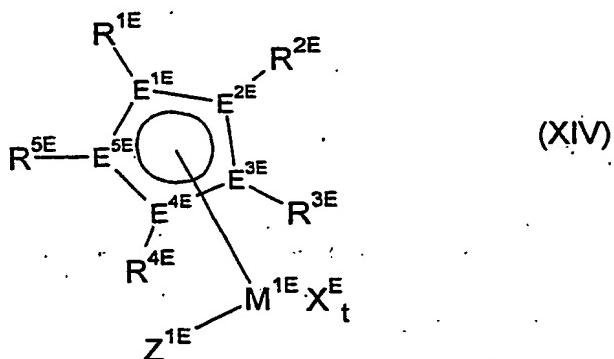
30 Bevorzugte ionische Verbindungen C) enthalten Borate, welche mindestens zwei perfluorierte Arylreste tragen. Besonders bevorzugt sind N,N-Dimethylaniliniumtetrakis-(pentafluorophenyl)borat und insbesondere N,N-Dimethyl-cyclohexylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat.
35

Es können auch zwei oder mehrere Boratanionen miteinander verbunden sein, wie in dem Dianion $[(C_6F_5)_2B-C_6F_4-B(C_6F_5)_2]^2-$, oder das Boratanion kann über eine Brücke mit einer geeigneten funktionellen Gruppe auf der Trägeroberfläche gebunden sein.

Sigma- oder Pi-Bindung an das Zentralatom gebunden ist. Als Liganden kommen sowohl solche in Betracht, die Cyclopentadienylreste enthalten, als auch solche, die frei von Cyclopentadienylresten sind. In Chem. Rev. 2000, Vol. 100, Nr. 4 wird eine Vielzahl solcher für die Olefinpolymerisation geeigneter Verbindungen B) beschrieben. Weiterhin sind auch mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe für die Olefinpolymerisation geeignet.

Besonders gut geeignete Komponenten D) sind auch solche mit mindestens einem Cyclopentadienyl-Liganden, die gemeinhin als Metallocenkomplexe bezeichnet werden. Hierbei eignen sich besonders Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel (XIV)

10



15

20 in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

M^{1E} Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram, sowie Elemente der 3. Gruppe des Periodensystems und der Lanthaniden,

25

X^E Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR^{6E} oder -NR^{6E}R^{7E}, oder zwei Reste X^E für einen substituierten oder unsubstituierten Dienliganden, insbesondere einen 1,3-Dienliganden, stehen, und die Reste X^E gleich oder verschieden sind und gegebenenfalls miteinander verbunden sind,

30

$E^{1E}-E^{5E}$ Kohlenstoff oder maximal ein E^{1E} bis E^{5E} Phosphor oder Stickstoff, bevorzugt Kohlenstoff

35

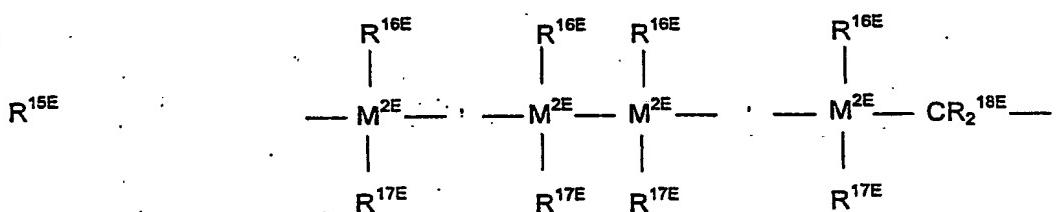
t 1, 2 oder 3 ist, wobei t entsprechend der Wertigkeit von M^{1E} den Wert aufweist, bei dem der Metallocenkomplex der allgemeinen Formel (F XIV) ungeladen vorliegt,

R^{14E} gleich oder verschieden C_1-C_{10} -Alkyl, C_3-C_{10} -Cycloalkyl, C_6-C_{15} -Aryl, C_1-C_4 -Alkoxy oder C_6-C_{10} -Aryloxy bedeuten,

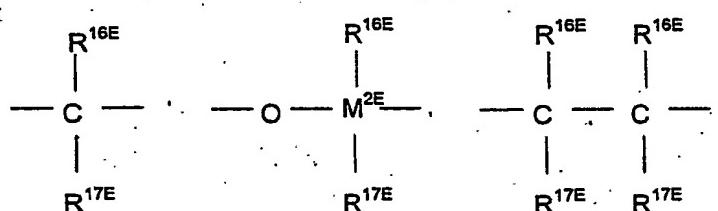
$E^{6E}-E^{10E}$ Kohlenstoff oder maximal ein E^{6E} bis E^{10E} Phosphor oder Stickstoff, bevorzugt
5 Kohlenstoff

oder wobei die Reste R^{4E} und Z^{1E} gemeinsam eine Gruppierung $-R^{15E}-A^{1E}-$ bilden, in der

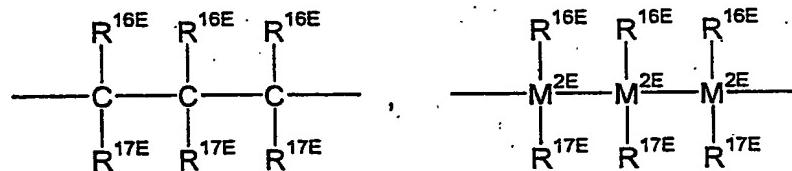
10



15



20



25

$= BR^{16E}$, $= BNR^{16E}R^{17E}$, $= AIR^{16E}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $= SO$, $= SO_2$, $= NR^{16E}$,
 $= CO$, $= PR^{16E}$ oder $= P(O)R^{16E}$ ist,
wobei

30

R^{16E} , R^{17E} und R^{18E} gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatomen, eine Trimethylsilylgruppe, eine C_1-C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1-C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6-C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_6-C_{10} -Arylgruppe, eine C_1-C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_7-C_{15} -Alkylaryloxygruppe, eine C_2-C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7-C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_8-C_{40} -Arylalkenylgruppe oder eine C_7-C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, und

L.Fieser und M. Fieser, Lehrbuch der organischen Chemie, 3. neubearbeitete Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1957 entnommen.

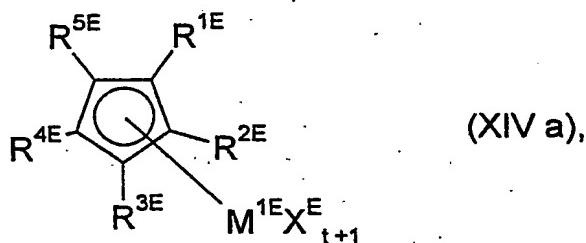
Bevorzugt sind die Reste X^E in der allgemeinen Formel (XIV) gleich, bevorzugt Fluor, Chlor, 5 Brom, C₁ bis C₇-Alkyl, oder Aralkyl, insbesondere Chlor, Methyl oder Benzyl.

Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium oder Chrom, bevorzugt ist.

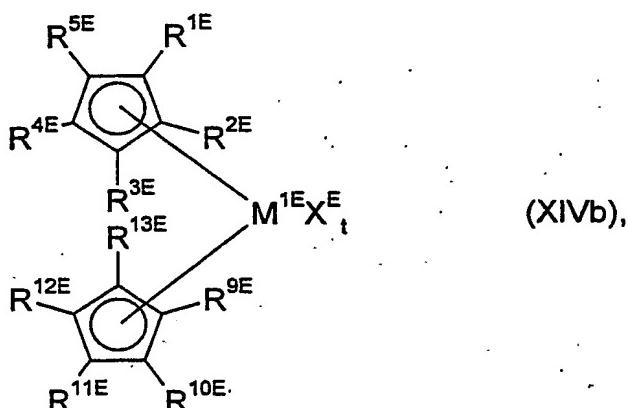
10

Von den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel (XIV) sind

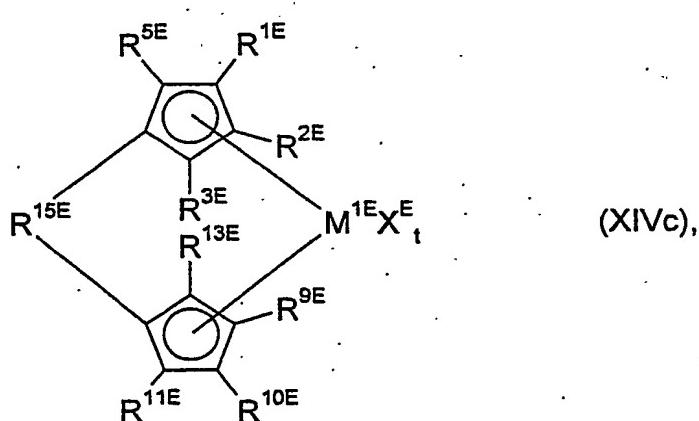
15



20



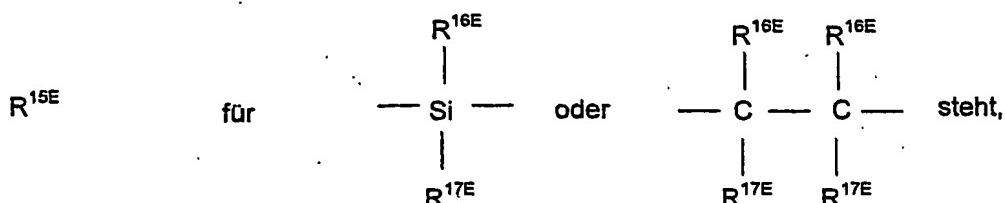
25



30

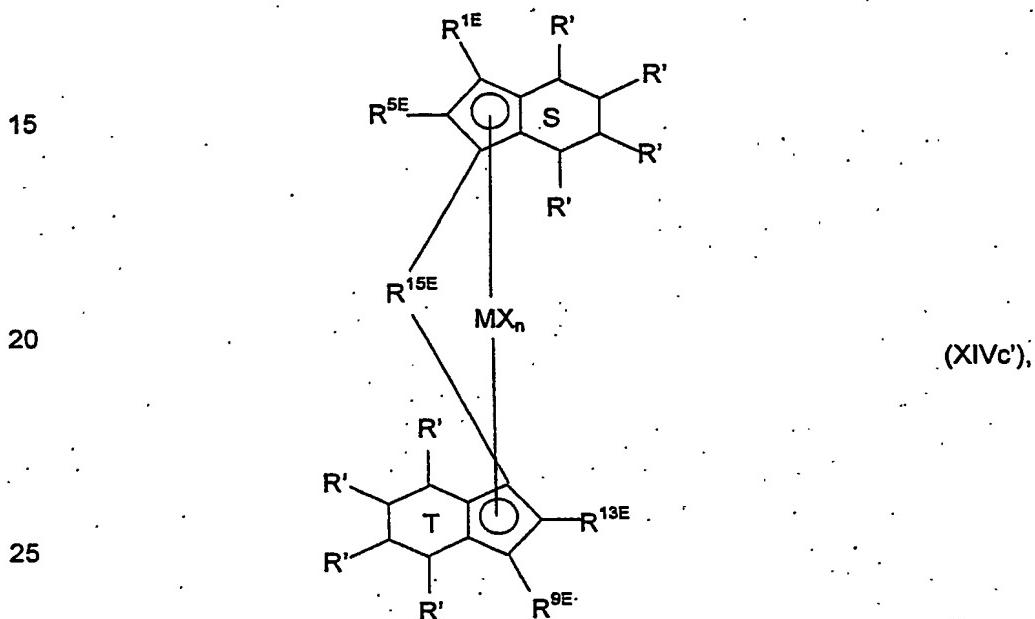
35

40



10 M^{1E}
 X^E oder = BR^{16E} oder = $BNR^{16E}R^{17E}$ bedeuten,
 für Titan, Zirkon oder Hafnium, insbesondere Zirkon und
 gleich oder verschieden für Chlor, C₁-C₄-Alkyl, Benzyl, Phenyl oder C₇-C₁₅-
 Alkylaryloxy stehen.

15 Insbesondere geeignete Verbindungen der Formel (XVIc) sind solche der Formel (XIVc')



30 in der
 die Reste R' gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl oder C₃-C₁₀-Cycloalkyl,
 bevorzugt Methyl, Ethyl, Isopropyl oder Cyclohexyl, C₆-C₂₀-Aryl, bevorzugt Phenyl, Naphthyl
 oder Mesityl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, bevorzugt 4-tert.-Butylphenyl oder 3,5-Di-tert.-
 butylphenyl, oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl bedeuten,

35 R^{5E} und R^{13E} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, bevorzugt Methyl,
 Ethyl, Isopropyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Hexyl oder tert.-Butyl, stehen,
 und die Ringe S und T gleich oder verschieden, gesättigt, ungesättigt oder teilweise gesättigt
 sind.

dichlorid, Diethylsilandiylbis(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[3',5'-bis-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[1'-naphthyl]indenyl)zirkoniumdichlorid und Ethylen(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid, sowie die entsprechenden Dimethyl-, Monochlormono(alkylaryloxy)- und Di-(alkylaryloxy)-zirkoniumverbindungen. Die Komplexe werden bevorzugt in der rac-Form eingesetzt.

Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal oder Chrom, bevorzugt ist. Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u.a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 beschrieben.

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (XIVd) sind als besonders geeignet diejenigen zu nennen, in denen

M^{1E}

X^E

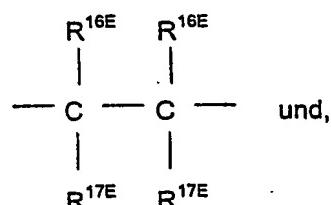
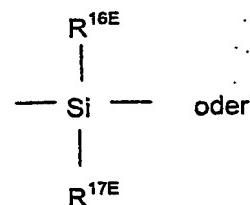
für Titan oder Zirkonium, insbesondere Titan, und

für Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl stehen oder zwei Reste X für einen substituierten oder unsubstituierten Butadienliganden stehen.

30

R^{15E}

für



und,

35

oder = BR^{16E} oder = $BNR^{16E}R^{17E}$ bedeuten,

A^{1E}

für

--- O --- , --- S --- oder

--- NR^{19E} steht,

40

t

für 1 oder 2, bevorzugt 2 steht,

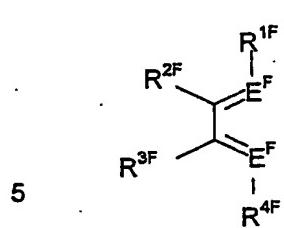
In einer bevorzugten Ausführungsform ist A^{1E} hierin ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem und M^{1E} Chrom. Ganz besonders bevorzugt ist A^{1E} ein unsubstituiertes oder substituiertes, z.B. alkylsubstituiertes, insbesondere in Position 8 oder 2 verknüpftes substituiertes oder unsubstituiertes Chinolyl oder Pyridyl und v gleich 0, z.B. 8-5 Chinolyl, 8-(2-Methylchinolyl), 8-(2,3,4-Trimethylchinolyl), 8-(2,3,4,5,6,7-Hexamethylchinolyl, v gleich 0 und M^{1E} gleich Chrom. Bevorzugte Katalysatoren D) dieser Art sind 1-(8-Chinolyl)-2-methyl-4-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-3-isopropyl-5-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-3-tert.butyl-5-methylcyclopenta-dienylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid, 1-10 (8-Chinolyl)tetrahydroindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)indenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-2-methylindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-2-isopropylindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-2-ethylindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-2-tert.butylindenylchrom(III)-dichlorid, 1-(8-Chinolyl)benzindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-2-methylbenzindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-methyl-4-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methyl-15 chinolyl))tetrahydroindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))indenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-methylindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-isopropylindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-ethylindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-tert.butylindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))-benzindenylchrom(III)dichlorid oder 20 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-methylbenzindenylchrom(III)dichlorid.

Weiterhin bevorzugt wegen der einfachen Darstellbarkeit ist die Kombination von R^{15E} gleich CH=CH oder 1,2-Phenylen mit A^{1E} gleich NR^{19E}₂, als auch R^{15E} gleich CH₂, C(CH₃)₂ oder Si(CH₃)₂ und A^{1E} gleich unsubstituiertes oder substituiertes 8-Chinolyl oder unsubstituiertes oder substituiertes 2-Pyridyl.

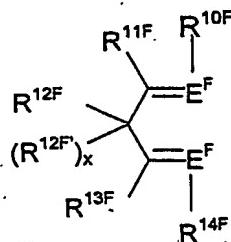
Die Herstellung derartiger funktioneller Cyclopentadienyl-Liganden ist seit langer Zeit bekannt. Verschiedene Synthesewege für diese Komplexliganden werden z.B. von M. Enders et. al. in Chem. Ber. (1996), 129, 459-463 oder P. Jutzi und U. Siemeling in J. Orgmet. Chem. (1995), 30 500, 175-185 beschrieben.

Die Metallkomplexe, insbesondere die Chromkomplexe, lassen sich auf einfache Weise erhalten, wenn man die entsprechenden Metallsalze wie z.B. Metallchloride mit dem Ligandanion umsetzt (z.B. analog zu den Beispielen in DE-A-19710615).

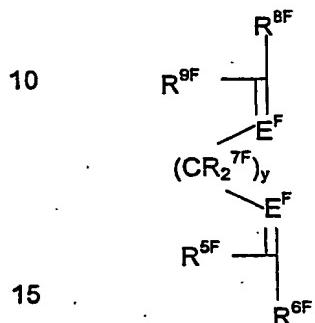
35 Weitere geeignete Katalysatoren D) sind Metallocene, mit mindestens einem Liganden, der aus einem Cyclopentadienyl oder Heterocyclopentadienyl mit einem ankondensierten Heterocyclus gebildet wird, wobei die Heterocyclen bevorzugt aromatisch sind und Stickstoff und/oder Schwefel enthalten. Derartige Verbindungen sind beispielsweise in der WO 98/22486 beschrieben. Dies 40 sind insbesondere Dimethylsilandyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-aza-



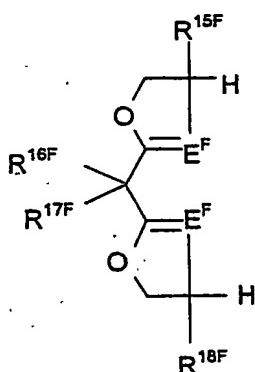
XV



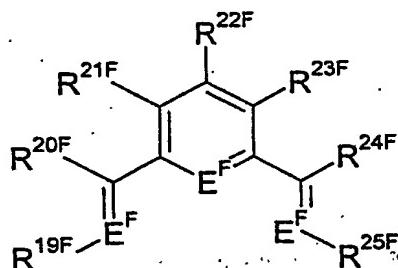
XVI



XVII



XVIII



XIX

20

wobei das Übergangsmetall ausgewählt ist aus den Elementen Ti, Zr, Hf, Sc, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Pd, Pt oder ein Element der Seltenerd-Metalle. Bevorzugt sind hierbei Verbindungen mit Nickel, Eisen, Kobalt und Palladium als Zentralmetall.

25 E^F ist ein Element der 15. Gruppe des Periodensystems der Elemente bevorzugt N oder P, wobei N besonders bevorzugt ist. Die zwei oder drei Atome E^F in einem Molekül können dabei gleich oder verschieden sein.

30 Die Reste R^{1F} bis R^{25F} , die innerhalb eines Ligandsystems XV bis XIX gleich oder verschieden sein können, stehen dabei für folgende Gruppen:

35 R^{1F} und R^{4F} unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, bevorzugt sind dabei Kohlenwasserstoffreste bei denen das dem Element E^F benachbarte Kohlenstoffatom mindestens mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden ist,

40 R^{2F} und R^{3F} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, wobei R^{2F} und R^{3F} auch zusammen ein Ringsystem bilden können, in dem auch ein oder mehrere Heteroatome vorhanden sein können,

Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste R^{26F} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können

Besonders geeignete sind Übergangsmetallkomplexe mit Fe, Co, Ni, Pd oder Pt als Zentralmetall und Liganden der Formel (XV). Besonders bevorzugt sind Diiminkomplexe des Ni oder Pd, z.B.:

Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladiumdichlorid , Di(di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dichlorid, Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-dimethyl-diazabutadien-palladium-dimethyl, Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dimethyl, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladiumdichlorid, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dichlorid, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dimethyl, Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-dichlorid, Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dichlorid, Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dimethyl, Diphenyl-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-dichlorid, Diphenyl-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dichlorid, Diphenyl-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-dimethyl, Diphenyl-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dimethyl, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphthen-palladium-dichlorid, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphthen-nickel-dichlorid, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphthen-palladium-dimethyl, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphthen-nickel-dimethyl, 1,1'-Dipyridyl-palladium-dichlorid, 1,1'-Dipyridyl-nickel-dichlorid, 1,1'-Dipyridyl-palladium-dimethyl, 1,1'-Dipyridyl-nickel-dimethyl.

Besonders geeignete Verbindungen (XIX) sind auch solche, die in J. Am. Chem. Soc. 120, S. 4049 ff. (1998), J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1998, 849 und WO 98/27124 beschrieben sind. E^F ist bevorzugt Stickstoff und R^{19F} und R^{25F} sind in (XIX) bevorzugt Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, -Dichlorphenyl, oder -Dibromphenyl, 2-Chlor-6-methylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, insbesondere 2,3-oder 2,6-Dimethylphenyl, -Diisopropylphenyl, -Dichlorphenyl, oder -Dibromphenyl und 2,4,6-Trimethylphenyl. Gleichzeitig sind R^{20F} und R^{24F} bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Benzyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder Methyl. R^{21F} und R^{23F} sind bevorzugt Wasserstoff und R^{22F} bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff. Bevorzugt sind Komplexe der Liganden F-XIX mit Übergangsmetallen Fe, Co oder Ni, insbesondere Fe. Besonders bevorzugt sind 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4-dimethylphenylimin)eisendichlorid, 2,6-

in der

- M^G Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Zink
 5 insbesondere Li, Na, K, Mg, Bor, Aluminium oder Zn bedeutet,
- R^{1G} Wasserstoff, C₁–C₁₀–Alkyl, C₆–C₁₅–Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C–Atom im Alkylrest und 6 bis 20 C–Atomen im Arylrest,
- 10 R^{2G} und R^{3G} Wasserstoff, Halogen, C₁–C₁₀–Alkyl, C₆–C₁₅–Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 20 C–Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C–Atomen im Arylrest, oder Alkoxy mit C₁–C₁₀–Alkyl oder C₆–C₁₅–Aryl,
- 15 r^G eine ganze Zahl von 1 bis 3
- und
- s^G und t^G ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe r^G+s^G+t^G der Wertigkeit von M^G entspricht,
- 20 enthalten, wobei die Komponente E) nicht identisch mit der Komponente C) ist. Es können auch Mischungen verschiedener Metallverbindungen der Formel (XX) eingesetzt werden.
- Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel (XX) sind diejenigen bevorzugt, in denen
- 25 M^G Lithium, Magnesium, Bor oder Aluminium bedeutet und
- R^{1G} für C₁–C₂₀–Alkyl stehen.
- Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel (XX) sind Methylolithium, Ethyllithium, n–Butyllithium, Methylmagnesiumchlorid, Methylmagnesiumbromid, Ethylmagnesiumchlorid, Ethylmagnesiumbromid, Butylmagnesiumchlorid, Dimethylmagnesium, Diethylmagnesium, Dibutylmagnesium, n–Butyl–n–octylmagnesium, n–Butyl–n–heptyl–magnesium, insbesondere n–Butyl–n–octylmagnesium, Tri–n–hexyl–aluminium, Tri–iso–butyl–aluminium, Tri–n–butylaluminium, Triethylaluminium, Dimethylaluminiumchlorid, Dimethylaluminiumfluorid, Methylaluminiumdichlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Diethylaluminiumchlorid und Trimethylaluminium und Mischungen davon. Auch die partiellen Hydrolyseprodukte von Aluminiumalkylen mit Alkoholen können eingesetzt werden.

- Wenn eine Metallverbindung E) eingesetzt wird, ist sie bevorzugt in einer solchen Menge
 40 im Katalysatorsystem enthalten, daß das molare Verhältnis von M^G aus Formel (XX) zu Über-

- Der Monocyclopentadienylkomplex A) kann dabei entweder vor oder nach Kontaktierung mit den zu polymerisierenden Olefinen mit der oder den Komponenten C) und/oder D) in Kontakt gebracht werden. Auch eine Voraktivierung mit ein oder mehreren Komponenten C) vor der Durch-
- 5 mischung mit dem Olefin und weitere Zugabe der gleichen oder anderer Komponenten C) und/o-
der D) nach Kontaktierung dieses Gemisches mit dem Olefin ist möglich. Eine Voraktivierung erfolgt in der Regel bei Temperaturen zwischen 10-100°C, bevorzugt zwischen 20-80°C.
- Es ist weiterhin möglich, das Katalysatorsystem zunächst mit α-Olefinen, bevorzugt linearen C₂-
- 10 C₁₀-1-Alkenen und insbesondere mit Ethylen oder Propylen vorzopolymerisieren und dann den resultierenden vorpolymerisierten Katalysatorfeststoff bei der eigentlichen Polymerisation zu verwenden. Üblicherweise liegt das Massenverhältnis von bei der Vorpolymerisation eingesetztem Katalysatorfeststoff zu hinzupolymerisiertem Monomer im Bereich von 1:0,1 bis 1:1000, bevorzugt 1:1 bis 1:200.
- 15 Weiterhin kann als Additiv während oder nach der Herstellung des Katalysatorsystems eine ge-
ringe Menge eines Olefins, bevorzugt eines α-Olefins, beispielsweise Vinylcyclohexan, Styrol oder Phenyldimethylvinylsilan, als modifizierende Komponente, ein Antistatikum oder eine geeig-
nete inerte Verbindung wie eine Wachs oder Öl zugesetzt werden. Das molare Verhältnis von
- 20 Additiven zu Übergangsmetallverbindung B) beträgt dabei üblicherweise von 1:1000 bis 1000:1, bevorzugt von 1:5 bis 20:1.
- Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme eignen sich zur Polymerisation von Olefinen und vor allem zur Polymerisation von α-Olefinen, d.h. Kohlenwasserstoffen mit endständigen Doppelbin-
- 25 dungen. Geeignete Monomere können funktionalisierte olefinisch ungesättigte Verbindungen wie Acrolein, Ester- oder Amidderivate der Acryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise Acrylate, Methacrylate oder Acrylnitril oder Vinylester, beispielsweise Vinylacetat sein. Bevorzugt sind unpolare olefinische Verbindungen, worunter auch arylsubstituierte α-Olefine fallen. Besonders be-
vorzugte α-Olefine sind lineare oder verzweigte C₂-C₁₂-1-Alkene, insbesondere lineare C₂-C₁₀-1-
- 30 Alkene wie Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen oder ver-
zweigte C₂-C₁₀-1-Alkene wie 4-Methyl-1-penten, konjugierte und nicht konjugierte Diene wie 1,3-
Butadien, 1,5-Hexadien, oder 1,7-Octadien oder vinylaromatische Verbindungen wie Styrol oder substituiertes Styrol. Es können auch Gemische aus verschiedenen α-Olefinen polymerisiert werden. Bevorzugt wird mindestens ein Olefin ausgewählt aus der Gruppe Ethen, Propen, 1-
35 Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen und 1-Decen polymerisiert.

Geeignete Olefine sind auch solche, bei denen die Doppelbindung Teil einer cyclischen Struktur ist, die ein oder mehrere Ringsysteme aufweisen kann. Beispiele hierfür sind Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen oder Diene wie 5-Ethyliden-2-

Von den genannten Polymerisationsverfahren ist die Gasphasenpolymerisation, insbesondere in Gasphasenwirbelschicht-Reaktoren, die Lösungspolymerisation, sowie die Suspensionspolymerisation, insbesondere in Schleifen- und Rührkesselreaktoren, besonders bevorzugt. Die

5 Gasphasenpolymerisation kann auch in der sogenannten condensed oder supercondensed Fahrweise durchgeführt werden, bei dem ein Teil des Kreisgases unter den Taupunkt gekühlt und als Zwei-Phasen-Gemisch in den Reaktor zurückgeführt wird. Des weiteren kann ein sogenannter Multizonenreaktor eingesetzt werden, worin zwei Polymerisationszonen miteinander verknüpft sind und das Polymer abwechselnd, mehrfach durch diese zwei Zonen geleitet wird, wobei die

10 beiden Zonen auch unterschiedliche Polymerisationsbedingungen besitzen können. Eine derartige Reaktor ist beispielsweise in der WO 97/04015 beschrieben. Die verschiedenen oder auch gleichen Polymerisationsverfahren können auch wahlweise miteinander in Serie geschaltet sein und so eine Polymerisationskaskade bilden, wie beispielsweise im Hostalen Verfahren. Auch eine parallele Reaktorführung zwei oder mehrerer gleicher oder verschiedener Verfahren ist möglich.

15 Weiterhin können bei den Polymerisationen auch Molmassenregler, beispielsweise Wasserstoff, oder übliche Zuschlagstoffe wie Antistatika mitverwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Monocyclopentadienylkomplexe und die sie enthaltenden Katalysatorsysteme können auch mittels kombinatorischer Methoden dargestellt oder mit Hilfe dieser kombinatorischen Methoden auf ihre Polymerisationsaktivität getestet werden.

Durch das erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Polymerivate von Olefinen darstellen. Der Begriff Polymerisation, wie er zur Beschreibung der Erfindung hier verwendet wird, umfaßt sowohl Polymerisation als auch Oligomerisation, d.h. Oligomere und Polymere mit Molmassen Mw im Bereich von etwa 56 bis 3000000 können durch diese Verfahren erzeugt werden.

Auf Grund ihrer guten mechanischen Eigenschaften eignen sich die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Polymerivate von Olefinen vor allem für die Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern.

30 Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme zeichnen sich dadurch aus, daß sie eine sehr hohe Produktivität bei der Polymerisation von Olefinen aufweisen, Vorteile bei der Aufarbeitung der Polymerivate nach der Polymerisation bieten, und zu deutlich weniger Problemen im Hinblick auf Katalysatorrückstände im Polymerisat führen. Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Polymerivate eignen sich bevorzugt für solche Anwendungen, die eine hohe Produktreinheit erfordern. Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme zeigen außerdem auch bei relativ niedrigem molaren Verhältnis von Alumoxan zu Organotransfermetall eine sehr gute Aktivität.

Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste R^{7B} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

u 1, 2 oder 3

5

A eine neutrale Donorgruppe enthaltend ein oder mehrere Atome der Gruppe 15 und/oder 16 des Periodensystems der Elemente,

10

M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Titan in der Oxidationsstufe 3, Vanadium, Chrom, Molybdän und Wolfram und

m 1, 2 oder 3 ist.

3. Monocyclopentadienylkomplexe nach den Ansprüchen 1 oder 2, der allgemeinen Formel $(Cp)(-Z-A)_mMX_k(V)$, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

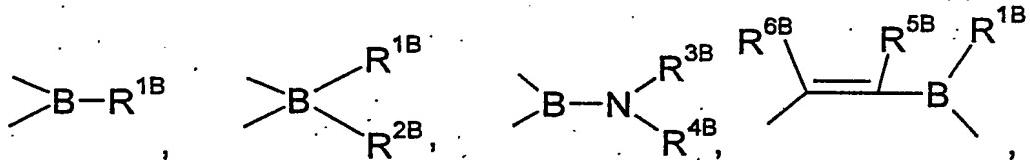
15

Cp ein Cyclopentadienyl-System.

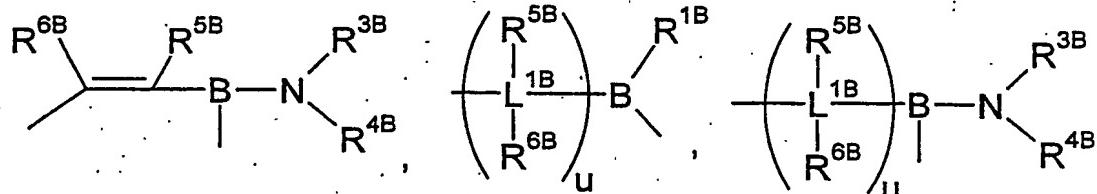
20

Z eine divalente Brücke zwischen A und Cp ist, ausgewählt aus der folgenden Gruppe

25



30



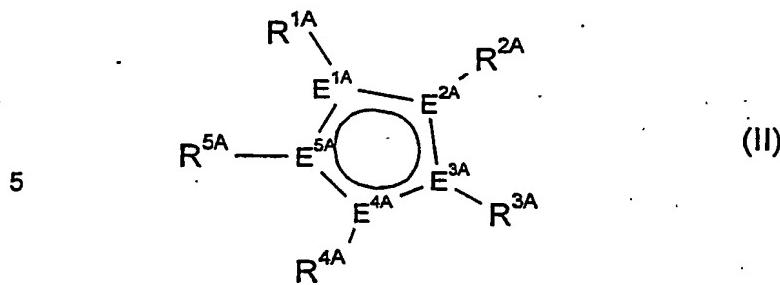
wobei

L^{1B} unabhängig voneinander Kohlenstoff oder Silizium bedeutet,

35

$R^{1B}-R^{6B}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{7B}₃ bedeutet, wobei die organischen Reste $R^{1B}-R^{6B}$ auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei geminale oder vicinale Reste $R^{1B}-R^{6B}$ auch zu einem fünf- oder sechs-gliedrigen Ring verbunden sein können und

40



worin die Variablen folgende Bedeutung besitzen:

10

E^{1A} - E^{5A} . Kohlenstoff oder maximal ein E^{1A} bis E^{5A} Phosphor,

15

R^{1A} - R^{5A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, NR^{6A}₂, N(SiR^{6A}₃)₂, OR^{6A}, OSiR^{6A}₃, SiR^{6A}₃, BR^{6A}₂, wobei die organischen Reste R^{1A}-R^{5A} auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei vicinale Reste R^{1A}-R^{5A} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, und/oder dass zwei vicinale Reste R^{1A}-R^{5A} zu einem Heterocycloplus verbunden sind, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält, wobei 1, 2 oder 3, bevorzugt 1 Substituent R^{1A}-R^{5A} eine Gruppe -Z-A ist und

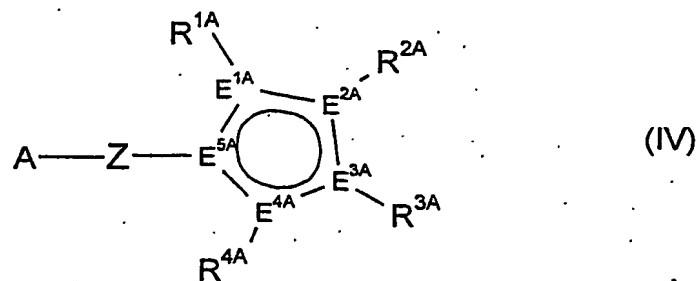
20

R^{6A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und je zwei geminale Reste R^{6A} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können.

25

5. Monocyclopentadienylkomplexe nach den Ansprüchen 2 bis 4, worin das Cyclopentadienylsystem Cp zusammen mit -Z-A- die Formel (IV) hat:

30



35

worin die Variablen folgende Bedeutung besitzen:

40

E^{1A} - E^{5A} . Kohlenstoff oder maximal ein E^{1A} bis E^{5A} Phosphor,

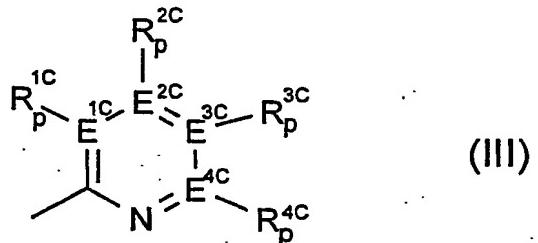
5 R^{7B} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste R^{7B} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

u 1, 2 oder 3 ist.

10 6. Monocyclopentadienylkomplexe nach den Ansprüchen 2 bis 5, worin A ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem ist.

7. Monocyclopentadienylkomplexe nach den Ansprüchen 2 bis 6, worin A die Formel (III) hat:

15



20 , worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

$E^{1C}-E^{4C}$ Kohlenstoff oder Stickstoff,

25 $R^{1C}-R^{4C}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{5C}₃ bedeutet, wobei die organischen Reste R^{1C}-R^{4C} auch durch Halogene oder Stickstoff und weitere C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{5C}₃ substituiert sein können und je zwei vicinale Reste R^{1C}-R^{4C} oder R^{1C} und Z auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

30 R^{5C} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste R^{5C} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

35 p 0 für E^{1C}-E^{4C} gleich Stickstoff und 1 für E^{1C}-E^{4C} gleich Kohlenstoff ist.

40 8. Monocyclopentadienylkomplexe nach den Ansprüchen 1 bis 7, worin Z ausgewählt ist aus der Gruppe BR^{1B}, BNR^{3B}R^{4B}, C(R^{5B}R^{6B})-BR^{1B} und C(R^{5B}R^{6B})-BNR^{3B}R^{4B}.

Monocyclopentadienylkomplexe**Zusammenfassung**

5

Monocyclopentadienylkomplexe, worin das Cyclopentadienylsystem mindestens einen über eine Bor enthaltende Brücke gebundenen neutralen Donor, enthaltend ein oder mehrere Atome der Gruppe 15 und/oder 16 des Periodensystems der Elemente, trägt und an ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Titan in der Oxidationsstufe 3, Vanadium, Chrom, Molybdän und Wolfram gebunden ist, ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens einen der Monocyclopentadienylkomplexe, die Verwendung des Katalysatorsystems zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen und ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen in Gegenwart des Katalysatorsystems und damit erhältliche Polymere.

15

20

25

30

35

40